

1104

PCT/CZ2004/000024
28.04.2004

ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

REC'D 25 MAY 2004

WIPO

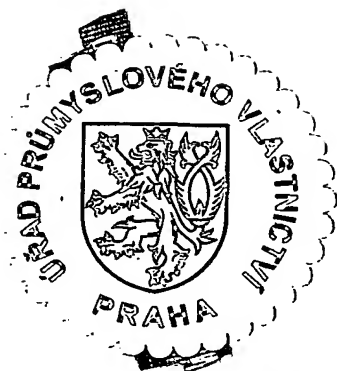
PCT

potvrzuje, že
ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AV ČR, Praha, CZ
ZDRAVOTNÍ ÚSTAV SE SÍDLEM V OSTRAVĚ, Ostrava, CZ

podal(i) dne 30.4.2003

příhlášku vynálezu značky spisu PV 2003-1220

a že připojené přílohy se shodují úplně
s původně podanými přílohami této přihlášky.



V Praze dne 19.5.2004

E. Schneiderová

Za předsedu: Ing. Eva Schneiderová



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

181315/HK

Způsob dehalogenační detoxifikace halogenovaných aromatických nebo/a cyklických sloučenin

Oblast techniky

Vynález se týká dehalogenační detoxikace halogenovaných aromatických nebo/a cyklických sloučenin. Tento způsob je obzvláště vhodný pro detoxifikaci polyhalogenovaných aromatických sloučenin, zejména vysoce toxických polychlorovaných bifenyly, dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů, jakož i sloučenin podobných dioxinům, v půdách, uhlíkatých sorbentech, olejích a pískových sedimentech.

Dosavadní stav techniky

Mezi perzistentní kontaminující látky patří především polychlorované dibenzo-p-dioxiny, dibenzofurany a dioxinoidní sloučeniny. Jsou to chemicky stálé látky, které mohou být jen velmi obtížně odstraněny z životního prostředí chemickými, tepelnými a biologickými postupy. Uvedené sloučeniny jsou toxické a jsou zařazeny mezi teratogenní a karcinogenní látky. Tvoří se při tepelných procesech, například při spalování komunálních, nemocničních a dalších rizikových odpadů, při metalurgických a hutnických procesech a při realizaci řady jiných tepelných technologií, nebo se vyrábějí za účelem jejich použití v energetice, zemědělství a dalších odvětvích.

Z dosud používaných technologií pro destrukci uvedených toxických látek se především využívá reakce těchto sloučenin se sodíkem nebo alkoxidy alkalických kovů, popsaná v EP 1 153 645. Chemický rozklad, popsáný v EP-A-0 021 294, je založen na reakci halogenované aromatické látky s alkalickým kovem nebo se směsí alkoholu s hydroxidem alkalického kovu, případně s uhličitánem alkalického kovu při teplotě 140 až 220 °C. Alkalický rozklad polychlorovaných bifenyly uhličitánem sodným probíhá při teplotě 370 až 400 °C v přítomnosti oxidačního

čínidla a katalyzátoru tvořeného rutheniem, případně platinou nebo palladiem, jak je to popsáno v JP 11 253 795, US 4 059 677, US 4 065 543 a JP 10 087 519. Podle US 5 151 401 lze také použít platinu na hlinitanu zinečnatém. JP 11 114 538 popisuje tlakový rozklad polychlorovaných bifenyly a polyfluorovaných dibenzo-p-dioxinů hydroxidem vápenatým při teplotě 100 až 300 °C. Patentové dokumenty WO 00/48968 a JP 11 197 756 popisují katalytickou redukci polyfluorovaných dibenzo-p-dioxinů v alkalickém prostředí v přítomnosti hydrazinu, thiosíranu, hydrochinonu a oxidu titaničitýho na uhlíkové nosné matici, případně v prostředí hydroxidu a uhličitanu zinečnatého nebo hydroxidu a uhličitanu olovnatého, která probíhá při teplotě 200 až 500 °C.

Tepelný rozklad halogenovaných aromatických sloučenin vyžaduje dosažení teplot 1200 až 1400 °C. Tento rozkladný proces je však diskutabilní, neboť při možnosti jeho praktické využitelnosti nejsou vzaty v úvahu vratné procesy probíhající v plynné fázi a označované jako tzv. de-novosyntetické reakce, při kterých v teplotním rozmezí 180 až 450 °C zpětně vznikají z příslušných prekurzorů katalytickým procesem na pevné fázi škodlivé látky.

Při tepelné detoxifikaci halogenovaných aromatických sloučenin je vhodná přítomnost některých kovů, mezi které například patří hliník, železo a měď, případně jejich oxidy, ale i roztavený hliník nebo v inertní atmosféře hliník, hořčík, křemík, titan nebo berylium při teplotě 450 až 650 °C, jak je to patrné z patentových dokumentů JP 11 253 908, EP 0 170 714 a EP 0 184 342. Patent US 3 697 608 popisuje použití dechloračního činidla, tvořeného chloridem železnatým nebo chloridem železitým s chloridy alkalických kovů v tavenině.

Katalytický rozklad halogenovaných aromatických látek je považován za velmi perspektivní, pokud jde o jeho praktické využití při likvidaci uvedených toxických látek. Nicméně výše popsané rozkladné procesy nepředstavují optimální řešení pro dehalogenační detoxifikaci halogenovaných aromatických

sloučenin vzhledem k tomu, že uvedené chemické procesy jsou finančně nákladné, v případě sodíkové metody aplikačně nebezpečné a v případě spalovací metody energeticky náročné a problematické vzhledem ke zpětným de-novosyntetickým reakcím.

EP-A-0 184 342 popisuje použití kovových katalyzátorů k rozkladu organických halogenovaných sloučenin, například polychlorovaných bifenyly, v plynné fázi v rozmezí teplot 450 až 650 °C ve striktně neoxidační atmosféře velmi čistého dusíku nebo vzácného plynu. Patentový dokument JP 11 904 460 popisuje použití kovového hydridu a palladia na uhlíkové matrici pro detoxifikaci organických halogenovaných aromatických sloučenin. Oxidační katalytický rozklad halogenovaných sloučenin při teplotě 350 °C katalyzovaný rutheniem je popsán v patentu US 4 039 623. Podle Organohalogen Compd. 40, 583-590 (1999) se dosahuje rozkladu polychlorovaných bifenyly při teplotě již 150 až 300 °C za použití katalytického systému $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$. V patentových dokumentech US 3 972 979 a US 3 989 806 se popisuje katalytická dehalogenace hexachlorbenzenu při teplotě 500 °C za použití katalyzátoru tvořeného mědí na zeolitu nebo oxidem chromitým na nosiči. Rozklad dioxinů v přítomnosti aminů nebo amoniových solí při teplotě nižší než 300 °C je popsán v EP 0 914 877 a US 6 291 737. Dehalogenace sloučenin v inertní atmosféře a za použití katalyzátorů obsahujících vápník, baryum, zinek, nikl, měď, železo, hliník, palladium, platinu, vanad, wolfram, molybden, rhodium a chrom, případně ve formě oxidů, křemičitanů nebo hlinitanů, při hmotnostním poměru katalyzátoru k dehalogenované látce 1:1 až 1:30 a při teplotě 150 až 550 °C jsou popsány v patentech US 5 276 250 a US 5 387 734. V článku Pekárek V. a kol., ESPR-Environ Sci & Pollut Res 10(1),39-43 (2003) je popsán systém dehalogenace popílkem ze spalování kominálního odpadu, využívající kombinace mědi a uhlíku.

Nevýhodami všech výše uvedených dehalogenačních způsobů je, že jsou energeticky velmi náročné nebo/a nevedou k úplné

detoxifikaci dehalogenovaného materiálu nebo/a nepředstavují uzavřený nerizikový bezodpadový cyklus.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody jsou do značné míry eliminovány způsobem dehalogenační detoxifikace halogenovaných aromatických nebo/a cyklických sloučenin podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se alespoň jedna halogenovaná aromatická nebo/a cyklická sloučenina zahřívá na nosné matrici v uzavřeném systému na teplotu 200 až 500 °C v přítomnosti mědi v kovové formě nebo/a ve formě sloučeniny mědi, donoru vodíku, uhlíku a alespoň jedné dodatečné redukující látky, schopné redukovat měďnaté a mědné ionty za uvedené teploty na elementární měď.

Výhodně je alespoň jedna z dodatečných redukujících látek tvořena sloučeninou mědi, mající charakter redukující látky.

Výhodně je nosnou matricí materiál kontaminovaný halogenovanou nebo/a cyklickou sloučeninou, určenou k dehalogenační detoxifikaci.

Pod pojmem "uzavřený systém" je třeba rozumět reakční prostor, ve kterém jsou před započetím dehalogenační detoxifikace přítomny reakční složky dehalogenačního procesu pod vzdušnou atmosférou, a který po jeho uzavření zabraňuje přístupu kyslíku z okolní atmosféry do reakčního prostoru.

Z Pekárek V. a kol., ESPR-Environ Sci & Pollut Res 10(1),39-43 (2003) je zřejmé, že při dehalogenačním procesu představují detoxifikované dehalogenované produkty a vysoce toxické látky, vznikající de-novosyntézou, dva typy koncových produktů jedné a téže reakce a že si tvorba detoxifikovaných dehalogenovaných produktů a tvorba vysoce toxických látek, vznikajících novosyntézou, vzájemně konkurují, přičemž průběh této jediné reakce v tom či opačném směru závisí na volbě reakčních podmínek. V případě oxidační kyslíkové atmosféry probíhá převážně novosyntéza, zatímco v případě bezkyslíkaté inertní atmosféry převažuje dehalogenační reakce. Podstata

řešení podle vynálezu spočívá v nalezení podmínek, za kterých výhradně probíhá uvedená dehalogenační reakce.

Uhlík v dehalogenačním systému především odstraňuje kyslík z reakčního systému po jeho uzavření a v některých případech také zprostředkuje dodání dostatečného množství donoru vodíku, vzhledem k tomu, že na uhlíku jsou za obvyklých podmínek adsorbovány zejména organické látky a voda. Je prokázáno, že se uhlík s destruovanou krystalickou strukturou zplynuje za tvorby oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého v přítomnosti katalyticky působící mědi již při teplotě 200 °C a vytváří tak redukční, případně inertní plynou atmosféru. Redukční schopnost oxidu uhelnatého je však velmi omezena, neboť tato sloučenina, která je meziproduktem tvorby oxidu uhličitého, je v podstatě v plynné fázi a její množství je omezeno množstvím kyslíku v uzavřeném dehalogenačním systému. Bylo takto zjištěno, že uhlík není sám o sobě schopen realizovat uspokojivý průběh dehalogenačního procesu. Ve specifických případech, kdy ani uhlík nebo ostatní složky dehalogenačního procesu nejsou schopné poskytnout dostatečné množství donoru vodíku, je nezbytné do dehalogenačního systému přidat donor vodíku jako takový, například ve formě vody nebo parafínového oleje.

V případě, že má být dehalogenačně detoxifikována koncentrovaná halogenovaná aromatická nebo/a cyklická látka, tj. látka nenacházející se na kontaminované matrici, potom je možné tuto matrici do dehalogenačního systému přidat. Výhodně se v tomto případě použije matrice, která ve své struktuře obsahuje uhlík nebo která má charakter donoru vodíku a která v průběhu dehalogenačního procesu neslinuje. Jako příklady takové matrice lze uvést aktivní koks, živce, hydratované křemičitany a detoxifikované popílký. Jako velice vhodné matrice lze uvést detoxifikované popílký ze spaloven odpadů, neboť většina těchto popílků obsahuje ve své struktuře nejen uhlík a donory vodíku, ale i měď ve velmi účinné formě z hlediska dehalogenačního procesu. Je známo, že zahřátím popílků z elektrofiltrů nebo z rukávových filtrů, které obsahují například dibenzo-p-dioxiny,

dibenzofurany a bifenyly, na teplotu asi 300 °C se dosáhne určité míry detoxifikace uvedených popílků. Popílků s nízkým obsahem nespáleného uhlíku a s velice nízkým obsahem mědi se detoxifikují podstatně hůře a mají i po detoxifikaci vysokou zbývající toxicitu. V některých případech jsou tyto popílků po detoxifikaci dokonce toxičtější než před detoxifikací, neboť například výsechchlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany se dechlorují na podstatně toxičtější tetrachlor-p-dioxiny a tetrachlordibenzofurany, zatímco v případě mnoha popílků detoxifikace vůbec neprobíhá v důsledku nepřítomnosti potřebných reakčních složek dehalogenačního procesu.

Přidání mědi nebo mědné nebo mědnaté sloučeniny v případě, že matrice měď nebo její sloučeninu neobsahuje v dostatečném množství, je nezbytné pro úspěšný průběh dehalogenačního procesu. Aktivní formy mědi jsou pro dehalogenační proces vhodnější. V dále zařazených příkladech je neomezujícím způsobem uvedeno použití některých sloučenin mědi, které se ukázaly být obzvláště vhodné pro průběh dehalogenačního procesu. Velice dobrých výsledků bylo také dosaženo za použití mědnatých solí organických kyselin.

Použití alespoň jedné dodatečné redukující látky vedle uhlíku schopné redukovat mědnaté a mědné ionty za teploty dehalogenačního procesu na elementární měď tvoří podstatu vynálezu, neboť v tomto případě dochází k vratnému procesu ve směru $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ a zpět, při kterém vždy znovu vzniká nascentní forma mědi umožňující úspěšný průběh dehalogenačního procesu podle vynálezu. Schopnost této nascentní formy mědi tvořit na aromatickém jádru intermediární komplexní sloučeniny je natolik vysoká, že dehalogenace probíhá i v polohách, které jsou termodynamicky velmi stabilní, takže se dosahuje za optimalizovaných podmínek stupně dehalogenace až 99,9 % i u značně stabilních halogenovaných aromatických nebo/a cyklických sloučenin.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto

příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je vymezen definicí patentových nároků a obsahem popisné části.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V rámci tohoto příkladu je studována závislost dehalogenační detoxifikace na teplotě. K matrici 960 g silikagelu, který byl kontaminován 40 g hexachlorbenzenu, bylo přidáno 45 g oxidu mědnatého, 100 g aktivního uhlí a 100 g kyseliny mravenčí ve funkci dodatečné redukující látky. Systém byl uzavřen proti přístupu atmosférického kyslíku a zahříván po dobu 4 hodin při teplotě 260 a 300 °C (příklad 1a resp. 1b). Podmínky experimentu nebyly optimalizovány. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1

T °C	C ₆ H ₆ %	MCB %	DiCB %	TriCB %	TeCB %	PeCB %	HCB %
260 (1a)	79	21	-	-	-	-	-
300 (1b)	100	-	-	-	-	-	-

C₆H₆ - benzen, MCB - monochlorbenzen, DiCB - dichlorbenzen, TriCB - trichlorbenzen, TeCB - tetrachlorbenzen, PeCB - pentachlorbenzen, HCB - hexachlorbenzen.

K matrici 960 g živce, který byl kontaminován 40 g hexachlorbenzenu, bylo přidáno 45 g oxidu mědnatého, 100 g aktivního uhlí a 45 g kyseliny citrónové ve funkci dodatečné redukující látky. Systém byl uzavřen proti přístupu atmosférického kyslíku a zahříván po dobu 4 hodin při teplotách 200, 250, 300 a 350 °C (příklad 1c, 1d, 1e resp. 1f). Podmínky experimentu nebyly optimalizovány. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Tabulka 2

T °C	C ₆ H ₆ %	MCB %	DiCB %	TriCB %	TeCB %	PeCB %	HCB %
200 (1c)	0,5	0,2	8,9	59,7	30,7	-	-
250 (1d)	9,1	54,5	35,9	0,5	-	-	-
300 (1e)	93,1	6,9	-	-	-	-	-
350 (1f)	100	-	-	-	-	-	-

C₆H₆ - benzen, MCB - monochlorbenzen, DiCB - dichlorbenzen, TriCB - trichlorbenzen, TeCB - tetrachlorbenzen, PeCB - pentachlorbenzen, HCB - hexachlorbenzen.

Z výsledku závislosti dehalogenačního procesu na teplotě vyplývá, že stupeň dehalogenace výrazně závisí na chemickém složení systému a stabilitě dehalogenované sloučeniny. V některých případech i poměrně malý teplotní rozdíl (40 °C) podstatně ovlivňuje výsledek dehalogenace, zatímco v jiných případech reakce úspěšně probíhají až při vyšších teplotách.

Příklad 2

V rámci tohoto příkladu je porovnávána dehalogenace hexachlorbenzenu v nepřítomnosti dodatečné redukující látky a v přítomnosti dodatečné redukující látky. K matrici 960 g živce, který byl kontaminován 40 g hexachlorbenzenů bylo přidáno 60 g hydroxidu mědnatého a 100 g aktivního koksu (Litvínov). Dehalogenace byla provedena bez dodatečné redukující látky (příklad 2a) a za přítomnosti 64 g formaldehydu ve funkci dodatečné redukující látky (příklad 2b). Systém byl uzavřen proti přístupu atmosférického kyslíku a zahříván po dobu 4 hodin při teplotě 300 °C. Podmínky experimentu nebyly optimalizovány. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Pokus	C ₆ H ₆ %	MCB %	DiCB %	TriCB %	TeCB %	PeCB %	HCB %
2a	-	-	4,6	82,6	12,8	-	-
2b	99,3	0,7	-	-	-	-	-

C₆H₆ - benzen, MCB - monochlorbenzen, DiCB - dichlorbenzen, TriCB - trichlorbenzen, TeCB - tetrachlorbenzen, PeCB - pentachlorbenzen, HCB - hexachlorbenzen.

K matrici 960 g silikagelu, který byl kontaminován 40 g hexachlorbenzenu, bylo přidáno 45 g oxidu mědnatého a 100 g aktivního uhlí. Dehalogenace byla provedena bez dodatečné redukční látky (příklad 2c) a za přítomnosti 45 g kyseliny citrónové ve funkci dodatečné redukující látky (příklad 2d). Systém byl uzavřen proti přístupu atmosférického kyslíku a zahříván po dobu 4 hodin při teplotě 260 °C. Podmínky experimentu nebyly optimalizovány. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 4.

Tabulka 4

Pokus	C ₆ H ₆ %	MCB %	DiCB %	TriCB %	TeCB %	PeCB %	HCB %
2c	-	-	-	7,4	72,5	20,1	-
2d	12,1	55,6	32,3	-	-	-	-

C₆H₆ - benzen, MCB - monochlorbenzen, DiCB - dichlorbenzen, TriCB - trichlorbenzen, TeCB - tetrachlorbenzen, PeCB - pentachlorbenzen, HCB - hexachlorbenzen.

Výše uvedené výsledky ukazují, že pouhá přítomnost uhlíkové redukující složky je pro úplný průběh dehalogenace nedostatečná a že k úplné dehalogenaci dochází pouze v přítomnosti dodatečné redukující látky.

K matrici 960 g živce, který byl kontaminován 40 g hexachlorbenzenem bylo přidáno 42 g oxidu mědnatého a 100 g aktivního uhlí. Dehalogenace byla provedena bez přídavku dodatečné redukující látky (příklad 2e) a za přítomnosti 64 g formaldehydu ve funkci dodatečné redukující látky (příklad 2f). Systém byl uzavřen proti přístupu atmosférického kyslíku a zahříván po dobu 3 hodin při teplotě 300 °C. Podmínky experimentu nebyly optimalizovány. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Tabulka 5

Pokus	C ₆ H ₆ %	MCB %	DiCB %	TriCB %	TeCB %	PeCB %	HCB %
2e	1,5	33	64,1	1,4	-	-	-
2f	100	-	-	-	-	-	-

C₆H₆ - benzen, MCB - monochlorbenzen, DiCB - dichlorbenzen, TriCB - trichlorbenzen, TeCB - tetrachlorbenzen, PeCB - pentachlorbenzen, HCB - hexachlorbenzen.

Výše uvedené výsledky rovněž ukazují, že přítomnost dodatečné redukující látky je v daném systému nezbytná pro úspěšný průběh dehalogenačního procesu.

Příklad 3

V rámci tohoto příkladu je dehalogenován dekachlorbifenyl. K matrici 960 g produktu Silcal (křemičitanová matrice), který byl kontaminován 40 g dekachlorbifenyly, bylo přidáno 42 g oxidu mědného, 100 g aktivního uhlí a 15 g kyseliny citrónové

ve funkci dodatečné redukující látky. Systém byl uzavřen a zahříván po dobu 4 hodin při teplotě 280 °C. Podmínky dehalogenačního procesu nebyly optimalizovány. Po dehalogenaci systém obsahoval 99 % bifenyly, 0,2 % 2,2',6,6'-tetrachlorbifenyly, 0,3 % 2,2',6-trichlorbifenyly a 0,5 % di- a monochlorbifenyly. Získané výsledky dokazují, že i při neoptimalizovaných podmínkách je dehalogenační účinnost systému podle vynálezu vysoká, neboť i při nižším množství dodatečné redukující látky a teplotě 280 °C bylo deset chlorových atomů v molekule dekachlorbifenyly dehalogenováno z 99 %.

Příklad 4

V rámci tohoto příkladu je studována závislost dehalogena na čase. K matrici 960 g extrahovaného popílku ze spaloven komunálního odpadu, který byl kontaminován 40 g hexachlorbenzenu, bylo přidáno 45 g oxidu měďnatého, 100 g aktivního uhlí a 45 g kyseliny vinné ve funkci dodatečné redukující látky. Systém byl uzavřen proti přístupu atmosférického kyslíku a zahříván při teplotě 300 °C po dobu 1, 2 a 3 hodin (příklad 4a, 4b resp. 4c). Podmínky experimentu nebyly optimalizovány. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 6.

Tabulka 6

t (h)	C ₆ H ₆ %	MCB %	DiCB %	TriCB %	TeCB %	PeCB %	HCB %
1 (4a)	95,2	4,8	-	-	-	-	-
2 (4b)	99,9	0,1	-	-	-	-	-
3 (4c)	99,99	0,01	-	-	-	-	-

C₆H₆ - benzen, MCB - monochlorbenzen, DiCB - dichlorbenzen, TriCB - trichlorbenzen, TeCB - tetrachlorbenzen, PeCB - pentachlorbenzen, HCB - hexachlorbenzen

K matrici 960 g živce, který byl kontaminován 40 g hexachlorbenzenu, bylo přidáno 45 g oxidu měďnatého, 100 g aktivního koks (Ostrava) a 45 g kyseliny citrónové ve funkci dodatečné redukující látky. Systém byl uzavřen proti přístupu atmosférického kyslíku a zahříván při teplotě 300 °C po dobu 1,

2, 3 a 4 hodin (příklad 4d, 4e, 4f resp. 4g). Podmínky experimentu nebyly optimalizovány. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 7.

Tabulka 7

t (h)	C ₆ H ₆ %	MCB %	DiCB %	TriCB %	TeCB %	PeCB %	HCB %
1 (4d)	26,3	64,8	8,9				
2 (4e)	48,8	50,2	1	-	-	-	-
3 (4f)	69,2	30,7	0,1	-	-	-	-
4 (4g)	93,1	6,9	-	-	-	-	-

C₆H₆ - benzen, MCB - monochlorbenzen, DiCB - dichlorbenzen, TriCB - trichlorbenzen, TeCB - tetrachlorbenzen, PeCB - pentachlorbenzen, HCB - hexachlorbenzen

Výše uvedené výsledky ukazují, že doba dehalogenace výrazně ovlivňuje stupeň dehalogenace, přičemž míra tohoto vlivu se může mezi jednotlivými dehalogenovanými sloučeninami výrazně lišit v důsledku odlišné chemické stability jednotlivých dehalogenovaných sloučenin a zvoleného složení reakčních složek dehalogenačního systému.

Příklad 5

V rámci tohoto příkladu je studována závislost průběhu dehalogenace na charakteru matrice. K 960 g tří různých typů matric, které byly kontaminovány 40 g hexachlorbenzenu, bylo přidáno 45 g oxidu mědnatého, 100 g aktivního uhlí a 45 g kyseliny citrónové ve funkci dodatečné redukující látky. Systémy byly uzavřeny proti přístupu atmosférického kyslíku a zahřívány po dobu 4 hodin při teplotě 300 °C. V rámci této studie byly použity následující typy matric: A - živec, B - extrahovaný popílek ze spaloven komunálních odpadů a C - silikagel. Podmínky experimentu nebyly optimalizovány. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 8.

Tabulka 8

matrice	C ₆ H ₆ %	MCB %	DiCB %	TriCB %	TeCB %	PeCB %	HCB %
A-živec	93,1	6,9					
B-popílek	100	-	-	-	-	-	-
C-silikagel	99,2	0,8	-	-	-	-	-

C₆H₆ - benzen, MCB - monochlorbenzen, DiCB - dichlorbenzen, TriCB - trichlorbenzen, TeCB - tetrachlorbenzen, PeCB - pentachlorbenzen, HCB - hexachlorbenzen

Získané výsledky pro jednotlivé typy matric ukazují, že charakter matrice má poměrně malý vliv na průběh dehalogenačního procesu. Z výsledků rovněž vyplývá, že extrahovaný popílek nebo popílek po dehalogenačním procesu jsou dobře využitelné v rámci dalších dehalogenačních procesů. Jinak je zřejmé, že i na méně vhodných matricích lze úspěšně realizovat dehalogenační proces při vhodné optimalizaci podmínek, za kterých je tento proces prováděn.

Příklad 6

V rámci tohoto příkladu byly dehalogenovány polychlorované bifenyly. K matrici 20 kg dehalogenovaných popílků ze spalovny komunálních odpadů, který byl kontaminován 1,2 kg produktu Delor 103 (polychlorovaný bifenyly, obsahující jako převládající komponentu trichlorovaný bifenyly), byl přidán 1 kg oxidu měďnatého, 2 kg ostravského aktivního koksu a 1 kg kyseliny citrónové ve funkci dodatečné redukující látky. Systém byl uzavřen pro přístup atmosférického kyslíku a zahříván po dobu 4 hodin při teplotě 300 °C. Podmínky experimentu byly optimalizovány. Výsledky dehalogenační detoxifikace popílku jsou uvedeny v následující tabulce 9.

Tabulka 9

	I - TEF	[ng PCB/g]	[ngTEQ PCB/g] PMS = 0
PCB81	0,0001	0,56	0,000056
PCB77	0,0001	23,4	0,00234
PCB126	0,1	< 0,06	PMS
PCB169	0,01	< 0,11	PMS
PCB123	0,0001	0,29	0,000029
PCB118	0,0001	9,28	0,000928
PCB114	0,0005	0,05	0,000025
PCB105	0,0001	3,32	0,000332
PCB167	0,00001	< 0,08	PMS
PCB156	0,0005	< 0,07	PMS
PCB157	0,0005	< 0,06	PMS
PCB189	0,0001	< 0,11	PMS
Suma PCB		37	0,0037

Je použito číslování toxických polychlorovaných bifenyly (PCB) podle Ballschmitera; I-TEF znamená toxický ekvivalent k přepočtu koncentračních jednotek (ng PCB/g) na koncentrační jednotky zahrnující toxicitu (ng TEQ PCB/g); PMS = pod mezí stanovitelnosti.

Ze získaných výsledků je zřejmé, že polychlorované bifenyly typu Deloru byly dehalogenačně detoxifikovány ve 100% míře.

Příklad 7

V rámci tohoto příkladu byla provedena dehalogenační detoxifikace polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů v popílcích ze spalovny nebezpečných odpadů. Ke 20 kg popílku z rukávových filtrů spalovny nebezpečných odpadů, který byl mimo jiné kontaminován polychlorovanými dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF), byly přidány 2 kg ostravského aktivního koksu, 1 kg oxidu měďnatého a 1 kg kyseliny citrónové ve funkci dodatečné redukující látky. Systém byl uzavřen proti přístupu atmosférického kyslíku a zahříván po dobu 4 hodin při teplotě

300 °C. Podmínky experimentu byly optimalizovány. Výsledky takto provedené dehalogenační detoxifikace jsou uvedeny v následující tabulce 10

Tabulka 10

	I-TEF	A		B	
		ng	PCDD/F /g	ng PCDD/F TEQ/g (PMS=0)	B
2378TCDD	1	1,30	< 0,0060	1,3	PMS
12378PeCDD	1	7,97	< 0,0060	7,97	PMS
123478HxCDD	0,1	15,7	< 0,0080	1,57	PMS
123678HxCDD	0,1	27,3	< 0,0080	2,73	PMS
123789HxCDD	0,1	21,5	< 0,0090	2,15	PMS
1234678HpCDD	0,01	307	0,0102	3,07	0,000102
OCDD	0,0001	960	0,0475	0,096	0,00000475
TCDD		32,3	0,0371		
PeCDD		92,2	< 0,032		
HxCDD		419	< 0,042		
HpCDD		573	< 0,018		
Suma PCDD		2076	0,0846	18,9	0,000107
2378TCDF	0,1	9,14	< 0,006	0,914	PMS
12378PeCDF	0,05	18,8	0,0034	0,94	0,00017
23478PeCDF	0,5	35,4	0,011	17,7	0,0055
123478HxCDF	0,1	67	0,0079	6,7	0,00079
123678HxCDF	0,1	74,6	0,0051	7,46	0,00051
234678HxCDF	0,1	200	0,0085	20	0,00085
123789HxCDF	0,1	7,88	< 0,005	0,788	PMS
1234678HpCDF	0,01	536	0,0245	5,36	0,000245
1234789HpCDF	0,01	112	< 0,006	1,12	PMS
OCDF	0,0001	5640	0,0676	0,564	0,00000676
TCDF		238	0,177		
PeCDF		423	0,0869		
HxCDF		881	0,0843		
HpCDF		1050	0,0431		
Suma PCDF		8232	0,459	61,5	0,00807
Suma PCDD/F		10308	0,54	80	0,0082

A - kontaminace popílku před dehalogenační detoxifikací; B - zbytková kontaminace po dehalogenační detoxifikaci; I-TEF, TEQ a PMS viz legenda k tabulce 9; DD - dibenzo-p-dioxin; DF - dibenzofuran; TC - tetrachlor; Pe - pentachlor; Hx - hexachlor; Hp - heptachlor; OC - oktachlor.

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že polychlorované dibenzo-p-dioxiny byly dehalogenovány z 99,996 % a detoxifikovány z 99,9994 % a že polychlorované dibenzofurany byly dehalogenovány z 99,995 % a detoxifikovány z 99,99 %. Z těchto výsledků jednoznačně vyplývá, že dehalogenační detoxifikací podle vynálezu mohou být účinně rozloženy i velmi stabilní a nejvíce toxické sloučeniny persistentních organických kontaminujících látek..

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob dehalogenační detoxifikace halogenovaných aromatických nebo/a cyklických sloučenin, v y z n a č e n ý t í m, že se alespoň jedna halogenovaná aromatická nebo/a cyklická sloučenina zahřívá na nosné matrici v uzavřeném systému na teplotu 200 až 500 °C v přítomnosti mědi v kovové formě nebo/a ve formě sloučeniny mědi, donoru vodíku, uhlíku a alespoň jedné dodatečné redukující látky, schopné redukovat měďnaté a měďné ionty za uvedené teploty na elementární měď.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že alespoň jedna z dodatečných redukujících látek je tvořena sloučeninou mědi, mající charakter redukující látky.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m, že nosnou matricí je materiál kontaminovaný halogenovanou aromatickou nebo/a cyklickou sloučeninou, určenou k dehalogenační detoxifikaci.

Zastupuje:

Anotace

Název vynálezu: Způsob dehalogenační detoxifikace halogenovaných aromatických nebo/a cyklických sloučenin

Způsob dehalogenační detoxifikace halogenovaných aromatických nebo/a cyklických sloučenin, jehož podstata spočívá v tom, že se alespoň jedna halogenovaná aromatická nebo/a cyklická sloučenina zahřívá na nosné matrici v uzavřeném systému na teplotu 200 až 500 °C v přítomnosti mědi v kovové formě nebo/a ve formě sloučeniny mědi, donoru vodíku, uhlíku a alespoň jedné další redukující látky, schopné redukovat měďnaté a měďné ionty za uvedené teploty na elementární měď.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.